

D8
29/3/03
(M)

①

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
8. SEPTEMBER 1952

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 848 654

KLASSE 12q GRUPPE 601

B 8846 IVc/12q

Dr. Karl Adam, Ludwigshafen/Rhein und
Dr. Karl Wimmer, Ludwigshafen/Rhein
sind als Erfinder genannt worden

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
(I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft »In Auflösung«),
Ludwigshafen/Rhein

Verfahren zur Herstellung von partiellen Hydrierungsprodukten des Adipinsäuredinitrils

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 19. August 1950 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 27. Dezember 1951

Patenterteilung bekanntgemacht am 3. Juli 1952

Es wurde gefunden, daß man partielle Hydrierungsprodukte des Adipinsäuredinitrils, insbesondere *m*-Aminocapronitril, in einfacher Weise und mit guten Ausbeuten erhält, wenn man Adipinsäuredinitril, zweckmäßig in Verdünnung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, bei höheren Drucken, vorteilhaft von mehr als 250 Atm., mit Wasserstoff und Ammoniak in Gegenwart von Metallen der achten Gruppe des Periodischen Systems bei solchen Temperaturen behandelt, bei denen noch keine vollständige Hydrierung beider Nitrilgruppen erfolgt.

Es ist überraschend, daß es auf diese Weise gelingt, im wesentlichen nur die eine Nitrilgruppe des Adipinsäuredinitrils zur Aminstufe zu reduzieren. Als besonders geeignet für solche selektive

Hydrierungen haben sich Katalysatoren vom Typus der Spinelle erwiesen, d. h. Gemische von Oxyden 2- und 3wertiger Metalle der stöchiometrischen Zusammensetzung $Me^{II}O \cdot Me^{III}O_3$, wobei Me^{II} bzw. Me^{III} ein Äquivalent eines oder mehrerer 2- bzw. 3wertiger Metalle bedeutet. Man kann solche Katalysatoren z. B. herstellen, indem man die entsprechenden Mengen von Aluminium-, Eisen- und bzw. oder Chromnitrat mit Kobalt- und bzw. oder Kupfernitrat, die auch zum Teil durch äquivalente Mengen Zink- oder Magnesiumnitrat ersetzt sein können, aus wäßriger Lösung auf Kieselgel aufbringt, das Ganze durch Muffeln in die Oxyde umwandelt und dann bei etwa 650° sintert. Sehr brauchbar sind z. B. Eisen-Kobalt- oder Kobalt-Kupfer-Zink-Spinelle, aber auch Palladium

oder Eisen allein oder in Verbindung mit den üblichen Zusätzen sind für den vorliegenden Zweck verwendbare Katalysatoren, während nickelhaltige Katalysatoren im allgemeinen Anlaß zu vollständiger Hydrierung geben.

Als Verdünnungsmittel verwendet man z. B. Benzol, Toluol, Xylol oder Tetrahydronaphthalin, und zwar verdünnt man das zu reduzierende Adipinsäuredinitril zweckmäßig mit der gleichen oder einer etwas größeren Gewichtsmenge dieser Kohlenwasserstoffe. Auch das Ammoniak wird vorteilhafterweise ungefähr im gleichen Mengenverhältnis in flüssiger Form verwendet.

Die jeweils günstigsten Temperaturen sind bei den einzelnen Katalysatoren etwas verschieden. Im allgemeinen verläuft die Hydrierung schon bei etwa 50 bis 60° hinreichend rasch, wobei im wesentlichen ω -Aminocapronitril entsteht. Bei höheren Temperaturen bilden sich außerdem wachsende Mengen Hexamethyldiamin bzw. Hexamethylenimin. Da für manche Zwecke Gemische von ω -Aminocapronitril und Hexamethyldiamin erwünscht sind, kann man durch Abstimmen des Katalysators und der Hydriertemperatur leicht ein solches Gemisch von gewünschter Zusammensetzung herstellen.

Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich ausgeführt werden. Es liefert ohne wesentliche Nebenprodukte reines ω -Aminocapronitril bzw. dessen Gemische mit Hexamethyldiamin. Die Verfahrensprodukte sind wertvolle Zwischenprodukte für die Kunststoffindustrie.

Beispiel 1

Man vermischt in einem Autoklaven je 250 Volumteile Adipinsäuredinitril, Toluol und flüssiges Ammoniak, fügt einen auf Bimsstein niedergeschlagenen und bei 350° reduzierten Eisenkatalysator hinzu und hydriert bei 85° mit Wasserstoff von 300 Atm. Druck, bis kein Druckabfall mehr erfolgt. Dann wird entspannt, vom Katalysator abfiltriert und fraktioniert destilliert. Man erhält dabei das Toluol sowie etwa 10% des Adipinsäuredinitrils zurück. Der Rückstand ergibt 12,2% Hexamethyldiamin ($K_{p_{12}}$ 85°), 82,3% ω -Aminocapronitril ($K_{p_{10}}$ 110°) und 4,6% höhersiedende Anteile.

Beispiel 2

Das gleiche Reaktionsgemisch wie im Beispiel 1 wird nach Zugabe eines Palladium-Kieselgel-Katalysators bei 110° mit Wasserstoff von 300 Atm. Druck hydriert. Man gewinnt 18% Adipinsäuredinitril zurück. Das Reaktionsprodukt liefert bei der fraktionierten Destillation 2,5% Hexamethylenimin, 91,8% ω -Aminocapronitril und 3,6% höhersiedende Anteile.

Beispiel 3

Man verfährt wie im Beispiel 1, verwendet aber als Katalysator einen auf Kieselgel niedergeschlagenen Eisen-Kobalt-Spinell. Das Adipinsäuredinitril wird zu 85% umgesetzt. Man erhält 10,8%

Hexamethyldiamin, 84,2% ω -Aminocapronitril und 4,1% höhersiedende Anteile.

Beispiel 4

Verwendet man bei dem im Beispiel 1 beschriebenen Ansatz als Katalysator einen Kupfer-Kobalt-Zink-Spinell und hydriert bei 70°, so werden 70% Adipinsäuredinitril umgesetzt. Das Reaktionsgemisch besteht zu 95% aus ω -Aminocapronitril und enthält kein Hexamethyldiamin, sondern nur 4,8% höhersiedende Anteile.

Arbeitet man bei 90°, so werden 86% des Adipinsäuredinitrils umgesetzt; das Reaktionsprodukt besteht zu 9,3% aus Hexamethyldiamin, zu 86,1% aus ω -Aminocapronitril und zu 3,8% aus höhersiedenden Anteilen.

Beispiel 5

Ein aufrecht stehendes Hochdruckrohr von 6 m Länge und 120 mm lichter Weite wird mit 8 l eines auf Kieselgel niedergeschlagenen Kupfer-Kobalt-Zink-Spinells gefüllt. Man reduziert den Katalysator bei 400° und leitet dann über ihn kontinuierlich bei 70 bis 75° ein Gemisch aus 1 Teil Adipinsäuredinitril, 2 Teilen Toluol und 1 Teil flüssigem Ammoniak, wobei gleichzeitig ein Druck von 300 Atm. Wasserstoff aufrechterhalten wird. Das Adipinsäuredinitril wird zu 81,5% umgesetzt. Das Reaktionsgemisch besteht zu 15,4% aus Hexamethyldiamin, zu 79,5% aus ω -Aminocapronitril und 4,6% aus höhersiedenden Anteilen.

Bei 55 bis 60° werden nur 70% des Dinitrils umgesetzt; das Reaktionsprodukt besteht zu 0,8% aus Hexamethylenimin, zu 94,5% aus ω -Aminocapronitril und 4,7% höhersiedenden Anteilen.

Verwendet man als Katalysator einen auf Kieselgel niedergeschlagenen Eisen-Kobalt-Spinell und als Ausgangsstoff ein Gemisch von Dinitril : Toluol : flüssigem Ammoniak = 1 : 2 : 1, so erhält man bei 55° einen Umsatz von 75% des Dinitrils; das Reaktionsprodukt besteht zu mehr als 95% aus ω -Aminocapronitril. Bei 85° werden 88% des Dinitrils umgesetzt; das Reaktionsprodukt besteht aus 7,6% Hexamethyldiamin, 88,2% ω -Aminocapronitril und 3,5% Rückstand.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von partiellen Hydrierungsprodukten des Adipinsäuredinitrils, insbesondere von ω -Aminocapronitril, dadurch gekennzeichnet, daß man Adipinsäuredinitril, zweckmäßig in Verdünnung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, bei höheren Drucken, vorteilhaft von mehr als 250 Atm., mit Wasserstoff und Ammoniak in Gegenwart von Metallen der achten Gruppe des Periodischen Systems, insbesondere in Form ihrer Spinelle, bei solchen Temperaturen behandelt, bei denen noch keine vollständige Hydrierung beider Nitrilgruppen erfolgt.